Beiträge zur Kenntniss

des

symmetrischen und des unsymmetrischen

Aethylmetadimethylbenzols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

vorgelegt von

Adolph Geyger

aus Malchin.

Rostock.

Universitäts-Buchdruckerei von Adler's Erben.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. Töhl.

Seinem lieben Onkel

Herrn Julius Krahnstöver

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Das symmetrische Aethylmetaxylol wurde zuerst von Ernst und Fittig[1]) durch Einwirkung von Aethylbromid und Natrium auf Metaxylolbromid gewonnen. Von diesem Kohlenwasserstoffe stellten Ernst und Fittig die Sulfonsäure und einige Salze derselben dar und untersuchten sein Verhalten beim Bromiren und Nitriren. Ferner oxydirten sie ihn vermittelst chromsauren Kaliums und Schwefelsäure, doch gelangten sie nicht zu einer einheitlichen Säure. Zwecks Vergleichung mit den zwischen 170 und 200° siedenden Theerbenzolen stellte Jacobsen[2]) mehrere äthylirte Dimethylbenzole dar; unter diesen auch das unsymmetrische Aethylmetaxylol. Von diesen Kohlenwasserstoffen untersuchte Jacobsen namentlich die Sulfonsäure und die Sulfamide.

Löwenstein[3]) hat auf dem Wege der Friedel & Craft'schen Reaktion das unsymmetrische Aethylmetaxylol dargestellt. Vergleiche seiner Untersuchungen mit denen von Jacobsen, Stahl und dem Verfasser ergeben, dass Löwenstein mit durchaus unreinem Material gearbeitet hat. Im Gegensatz zu Jacobsen will Löwenstein beim Behandeln des 1, 3, 4 Aethylmetaxylols mit Schwefelsäure zwei Sulfonsäuren erhalten haben.

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 192.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 19, 2515.
[3]) Dissertation Rostock. 1882.

Die aus diesen Sulfonsäuren dargestellten Sulfamide schmelzen bei 126 resp. 66°, während Jacobsen, Stahl und der Verfasser nur ein bei 147—148° schmelzendes Sulfamid beobachteten. Weitere Differenzen zwischen den Löwenstein'schen Untersuchungen und meinen Beobachtungen werde ich später besprechen. Das symmetrische Aethylxylol beobachtete Jacobsen[1]) zuerst bei der Darstellung von Mesitylen durch Condensation von Aceton vermittelst Schwefelsäure.

Grössere Mengen dieses Kohlenwasserstoffs stellte Jacobsen durch Condensation von Methylaethylketon und Aceton vermittelst Schwefelsäure dar. Der auf diese Weise gewonnene Kohlenwasserstoff gab bei der Oxydation vermittelst verdünnter Salpetersäure Mesitylensäure und Uvitinsäure. Wroblewsky[2]) stellte das symmetrische Aethyldimethylbenzol aus dem symmetrischen Bromxylol auf dem Wege der Fittig'schen Synthese dar. Anschütz und Romig[3]) beobachteten bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Aethylidenchlorid und Metaxylol neben Dixylylaethan

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \\ (CH_3)_2 \cdot C_6H_3\end{matrix}\right\} CH \cdot CH_3$$

ein bei 186° siedendes Aethylxylol, das bei der Oxydation mit Salpetersäure Uvitiusäure gab. In neuester Zeit hat sich Stahl[4]) mit der Untersuchung der äthylirten Xylole beschäftigt. Er stellte ein äthylirtes Para-, Ortho- und Meta-Dimethylbenzol auf dem Wege der Fittig'schen Synthese dar. Das symmetrische Athylxylol gewann Stahl neben dem

---

[1]) Berichte d. d. chem. Ges. 7, 1432.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 217.
[3]) Berichte d. d. chem. Ges. 18, 662.
[4]) Dissertation Rostock 1889.

unsymmetrischen Aethylmetaylol durch Einwirkung von Aethylbromid auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. Stahl stellte von diesem Kohlenwasserstoff das Tribrom- und das Trinitro-Derivat dar. Die Schmelzpunkte beider Körper liegen ungefähr 120° niedriger, wie Jacobsen sie angiebt. Da diese Differenz die Annahme berechtigt, dass das von Jacobsen durch Condensation von Aceton und Aethylmethylketon erhaltene Athylxylol nicht mit dem von Stahl beschriebenen symmetrischen Aethylxylol identisch ist, so habe ich mir auf Anrathen von Herrn Dr. Töhl die Aufgabe gestellt, das symmetrische Aethylxylol auf dem Wege der Fittig'schen Synthese darzustellen und ferner die bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehenden Kohlenwasserstoffe weiter zu untersuchen.

Um auf dem Wege der Fittig'schen Synthese zu symmetrischem Aethylxylol zu gelangen, musste ich mir zunächst symmetrisches Bromxylol verschaffen. Das symmetrische Bromxylol hat Wroblewsky[1]) zuerst dargestellt, indem er das 1, 3, 4 Acetxylid bromirte, durch Aetzkali die Acetylgruppe abspaltete und das bromirte Metaxylidin durch salpetrige Säure in symmetrisches Bromxylol überführte. 500 gr. Metaxylol wurden allmählich in stark abgekühlte rauchende Salpetersäure eingetragen, das entstandene 1, 3, 4 Nitroxylol wurde durch Zusatz von Eis abgeschieden und nach dem Entsäuren vermittelst kohlensauren Natriums mit Wasserdämpfen übergetrieben. Aus dem Niroxylol erhielt ich durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure das Metaxylidin

$$\overset{1.}{C_6H_3} . \overset{3.}{CH_3} . \overset{4.}{CH_3} . NH_2.$$

[1]) Ann. d. Chem. 192, 215.

Letzteres führte ich in das Acetxylid über, indem ich es mit Eisessig 12 Stunden am Rückflusskühler kochte. Aus der sauren Lösung wurde das entstandene Acetxylid durch Wasser ausgefällt. Um das Acetxylid in das Bromacetxylid überzuführen, löste ich es in seinem dreifachen Gewicht Eisessig auf und fügte die berechnete Menge Brom, in Eisessig gelöst, hinzu. Aus der sauren Flüssigkeit schied ich durch Wasser das Bromacetxylid ab und krystallisirte es aus Alkohol um. Um die Acetylgruppe abzuspalten, erhitzte ich das Bromacetxylid mit Aetzkali im Paraffinbade auf 200°. Das gebildete Bromxylidin wurde mit Wasserdämpfen überdestillirt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Das Bromxylidin löste ich in absolutem Alkohol, leitete unter Abkühlung salpetrige Säure in die Lösung, erhitzte zum Sieden und verdunstete den Alkohol. Der Rückstand wurde zuerst mit Wasserdämpfen und dann für sich der Destillation unterworfen.

Das symmetrische Brommetasylol bildet eine farblose Flüssigkeit, die bei 204° siedet.

Symmetrisches Aethylxylol.

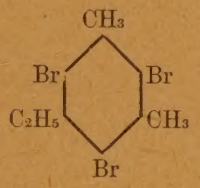
$$C_6H_3 . \overset{1.}{CH_3} . \overset{3.}{CH_3} . \overset{5.}{C_2H_5}.$$

20 gr. oxydfreies Natrium übergoss ich mit 50 gr. wasserfreiem Aether und fügte nach beendeter Wasserstoffentwicklung ein Gemenge von 56 gr. Bromxylol (1, 3, 5) und 60 gr. Aethylbromid hinzu. Die Einwirkung begann sofort mit grosser Heftigkeit und war nach 4 Stunden beendet. Vom Reaktionsprodukt destillirte ich zunächst den Aether im Wasser-

bade ab und unterwarf den Rückstand der fraktionirten Destillation.

Das symmetrische Aethylmetaxylol bildet eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die in Kältemischung nicht erstarrt und bei 186° siedet.

Tribromäthylxylol.



5 gr. Aethylxylol wurden nach Zusatz von etwas Jod tropfenweise mit der berechneten Menge Brom versetzt. Nach beendeter Reaktion fügte ich überschüssiges Brom hinzu, liess das Gemenge 24 Stunden stehen und liess das Brom verdampfen. Der Rückstand wurde aus Alkohol umkrystallisirt, nachdem ich ihn zuvor mit Natronlauge behandelt hatte. Der entstandene Körper erwies sich als ein Gemenge von Dibrom- und Tribrom-Aethylmetaxylol. Ich behandelte das Gemenge abermals mit Brom und erhielt jetzt einen einheitlichen Körper. Das Tribromäthylxylol bildet seiden glänzende Nadeln, die bei 216–217° schmelzen.

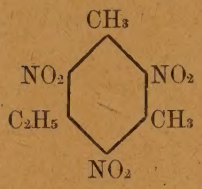
Analyse.

0,152 gr. Tribromäthylxylol gaben 0,234 gr. Bromsilber, entsprechend 0,0996 gr. Brom.

Für $C_{10}H_{11}Br_3$

berechnet:	gefunden:
64,70 %	65,52 %.

Trinitroaethylxylol.



5 gr. Kohlenwasserstoff trug ich in kalt gehaltene Salpeter-Schwefelsäure ein und erwärmte das Gemenge mehrere Stunden im Wasserbade. Aus der Lösung schied ich den Trinitrokörper durch Zusatz von Eis ab und krystallisirte ihn aus Alkohol um. Das Trinitroäthylxylol kystallisirt in kleinen weissen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 234–235° liegt.

Analyse.

0,0855 gr. Trinitroäthylxylol geben nach der Methode von Dumas bei 763 mm. Barometerstand und 15° Celsius 12 ccm. Stickstoff.

Für $C_{10}H_{11}N_3O_6$

berechnet:	gefunden:
N = 15,61 %	N = 16,37 %.

Die Schmelzpunkte des Tribrom- und des Trinitro-Aethylxylols stimmen mit den von Jacobsen angegebenen fast überein. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass der von Jacobsen durch Kondensation von Ketonen gewonnene Kohlenwasserstoff das symmetrische Aethylxylol gewesen ist. Die von Stahl als Tribromäthylxylol und Trinitroäthylxylol bezeichneten Derivate des symmetrischen Aethylxylols, welche bei 92° und 116° schmelzen, sind jedenfalls Gemenge von zweifach und dreifach bromirten resp. nitrirten Aethylxylolen.

Einwirkung von Aethylbromid auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Stahl hat auf dem Wege der Friedel & Crafts-schen Reaktion ein bei 182—186° siedendes Kohlenwasserstoffgemenge, das aus unsymmetrischem (1, 3, 4) und symmetrischem Aethylxylol bestand, erhalten. Ferner beobachtete Stahl einen bei 220—221° siedenden Kohlenwasserstoff, den er für Diäthylxylol hielt.

Ein trockener mit Liebig'schem Kühler versehener Kolben wurde mit 500 gr. Metaxylol, 500 gr. Aethylbromid und 100 gr. Aluminiumchlorid beschickt. Der Kolben wurde nun so lange im Wasserbade erwärmt, als Bromwasserstoff entwich. Nach beendeter Reaction wurde der Kolbeninhalt in Wasser gegossen, mit Chlorcalcium getrocknet und unter Anwendung eines Dephlegmators der fraktionirten Destillation unterworfen.

Auf diese Weise isolirte ich einen bei 182—186° und einen bei 220—224° siedenden Kohlenwasserstoff. Letzterer war nur in ganz geringer Menge entstanden. Aus 3000 gr. Metaxylol erhielt ich 1350 gr. Monoäthylxylol.

Der bei 182—186° siedende Kohlenwasserstoff ist nach Stahl ein Gemenge von symmetrischem und unsymmetrischem Aethylmetaxylol. Die Trennung dieser Kohlenwasserstoffe gelang Stahl durch die Sulfamide. Um die durch die fraktionirte Krystallisation bedingten Verluste an Sulfamiden zu vermeiden, versuchte ich, die Kohlenwasserstoffe durch die Sulfonsäuren zu trennen. Ich führte das Kohlenwasserstoffgemenge durch Schütteln mit concentrirter Schwefelsäure in die Sulfonsäuren über, schied letztere durch Zusatz von Eisstückchen ab und brachte das

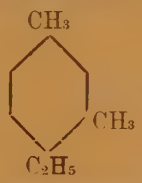
Gemenge in Kältemischung. Nach Verlauf von 24 Stunden hatten sich am Grunde des Gefässes grosse, tafelförmige Krystalle abgeschieden, während der grössere Theil der Sulfonsäuren ölig geblieben war. Die Krystalle wurden unter Anwendung von Kältemischung abgesogen, in Wasser aufgelöst und durch Sättigen mit kohlensaurem Barium in das Bariumsalz übergeführt. Das Bariumsalz zersetzte ich durch schwefelsaures Natrium, stellte aus dem Natriumsalz durch Verreiben mit Phosphorpentachlorid das Sulfochlorid dar und aus diesem durch Eintragen in Ammoniak das Sulfamid. Das Sulfamid krystallisirte in langen Prismen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 147—148° schmolzen.

Aus der öligen Sulfonsäure versuchte ich durch Ausfrieren noch grössere Mengen fester Sulfonsäure zu erhalten; es gelang mir aber nicht. Um nun zu sehen, ob die flüssige Sulfonsäure eine einheitliche Verbindung war, führte ich einen Theil in das Sulfamid über. Es zeigten sich jetzt deutlich 2 Krystallformen, grosse zu Büscheln vereinigte Prismen und kleine spitze Nadeln.

Die Trennung der Kohlenwasserstoffe durch die Sulfonsäuren ist also eine recht mangelhafte, da ein grosser Theil der festen Säure von der flüssigen in Lösung gehalten wird. Ich suchte nun eine Trennung durch sulfonsaure Salze herbeizuführen. Ich stellte die Bleisalze und die Cadmiumsalze dar, doch gelangte ich auf diesem Wege auch nicht zum Ziele, und musste ich daher zu der von Stahl angegebenen Trennung der Sulfamide greifen. Ich führte das Sulfonsäure-Gemenge in die Sulfamide über und unterwarf diese der fraktionirten Krystallisation. Auf diese Weise erhielt ich ein in Prismen krystallisirendes Sulfamid, dessen Schmelzpunkt allmählich

von 124° auf 146—147° stieg, und ein nadelförmiges, bei 127—128° schmelzendes Sulfamid. Letzteres ist bedeutend leichter in Alkohol löslich, als das in Prismen krystallisirende Sulfamid. Die letzten Mutterlaugen enthielten ein schmieriges, nicht krystallisirendes Sulfamid.

Aethylmetaxylol.

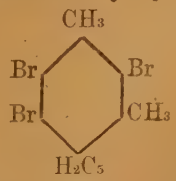


Aus dem bei 147—148° schmelzenden, in Prismen krystallisirenden Sulfamid sprengte ich durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr den Kohlenwasserstoff ab. Das Aethylmetaxylol ist eine farblose, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 184—185° siedet.

Oxydation.

3 gr. des Kohlenwasserstoffs kochte ich längere Zeit mit verdünnter Salpetersäure am Rückflusskühler. Die entstandene Säure behandelte ich mit Zinn und Salzsäure und destillirte sie mit Wasserdämpfen über. Sie schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 125°. Der Schmelzpunkt stimmt mit dem der Xylylsäure überein.

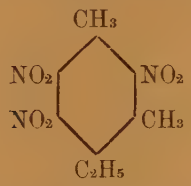
Tribromäthylxylol.



Zu 3 gr. Aethylxylol, in welchem etwas Jod aufgelöst worden war, fügte ich allmählich über-

schüssiges Brom hinzu. Nach beendeter Bromwasserstoffentwicklung goss ich die Flüssigkeit in eine flache Schale und liess das überschüssige Brom verdampfen. Der Rückstand wurde mit Natronlauge gewaschen und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Das Trimbromäthylxylol krystallisirt in weissen, bei 93° schmelzenden Nadeln.

Trinitroäthylxylol.



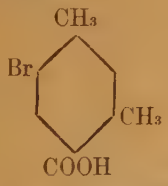
3 gr. des Kohlenwasserstoffes tröpfelte ich in eine Mischung von 40 cbcm. Schwefelsäure und 20 cbcm. Salpetersäure. Das Gemenge liess ich einen Tag in der Kälte stehen und erwärmte es dann im Wasserbade. Aus der Salpeter-Schwefelsäure schied ich das Trinitroäthylxylol durch Zusatz von Eisstückchen ab und krystallisirte es aus Alkohol um. Das Trinitroäthylxylol bildete geblich weisse Nadeln, die bei 125° schmolzen. Stahl hat von dem Aethylmetaxylol, welches er auf dem Wege der Fittig'schen Synthese gewonnen hat, sowohl das Trinitroäthylxylol, wie auch das Tribromäthylxylol hergestellt und hat beide Körper analysirt. Die Schmelzpunkte stimmen mit den von mir angegebenen fast überein. Es ist dies ein fernerer Beweis, dass der von mir auf dem Wege der Friedel & Crafts-schen Reaktion gewonnene Kohlenwasserstoff mit dem von Stahl dargellten Aethylmetaxylol identisch ist.

Monobromäthysxylol.

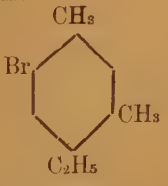
Zu 10 gr. Metaäthylxylol, dem etwas Jod hinzugefügt worden war, tröpfelte ich die berechnete Menge Brom hinzu. Das Reaktionsprodukt wurde in Wasser gegossen, mit stark verdünnter Natronlauge gewaschen, über Chlorcalcium getroknet und der Destillation unterworfen. Das Bromäthylxylol bildet eine farblose Flüssigkeit, die schwerer wie Wasser ist und bei 247—248° siedet.

Oxydation des Monobromäthylxylols.

6 gr. Monobromäthylxylol wurden in einem Kolben, der mit Rückflusskühler versehen war, mit stark verdünnter Salpetersäure gekocht. Die entstandene Säure wurde zur Entfernung etwaiger Nitroverbindungen mit Zinn und Salzsäure behandelt, mit Aether ausgeschüttelt und vorsichtig sublimirt. Die Säure schmolz nach einmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser bei 172—173°. Der Schmelzpunkt stimmt genau mit dem der von Süssenguth[1]) durch Oxydation von Brompseudocumol dergestellten Bromxylylsäure



überein. Es ergiebt sich also für das Bromäthylxylol die Constitution:



[1]) Ann. d. Ch. u. Ph. 215, 244.

Mononitroäthylxylol.

Bei der Einwirkung von kalter rauchender Salpetersäure auf den Kohlenwasserstoff entstand eine schmierige Masse, von der nur ein geringer Theil mit Wasserdämpfen flüchtig war. Den Rückstand behandelte ich mit Alkohol, Aether und Benzol, doch gelang es mir nicht, einen festen Körper zu isoliren. Ich liess nun den Kohlenwasserstoff zu kalter concentrirter Salpetersäure hinzutröpfeln und erhielt jetzt ein flüssiges gelbes Oel, das bei 270—272° unter theilweiser Zersetzung siedete.

Aethylxylidin.

Das Nitroäthylxylol wurde mit Eisen und Eisessig reduzirt. Nach beendeter Reaktion wurde die Base mit Natronlauge aus der sauren Lösung frei gemacht und mit Wasserdämpfen übergetrieben. Das wässrige Destillat wurde mit Schwefelsäure eingedampft. Das schwefelsaure Salz reinigte ich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser. Die Lösung des schwefelsauren Xylidins versetzte ich mit Natronlauge, schüttelte die Base mit Aether aus, verdunstete den Aether und destillirte das Xylidin im Vacuum.

Das Aethylxylidin bildet eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit von unangenehm fischigem Geruch. (Siedepunkt 144—145° bei 20 mm. Druck.)

Das schwefelsaure Aethylxylidin krystallisirt in kleinen weissen Blättchen, die sich am Licht bald röthen. Es krystallisirt mit einem Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

1,264 gr. verloren 0,057 H_2O 4,50 % H_2O, berechnet für 1 Molekül 4,56 %.

Schwefelsäurebestimmung.

0,551 wasserfreies Salz gaben:

0,327 $BaSO_4$

entsprechend 0,137 H_2SO_4.

Berechnet für das neutrale Salz

24,74 % H_2SO_4

gefunden 24,86 % H_2SO_4.

Um die Constitution des Aethylxylidins zu beweisen, führte ich es in ein bromirtes Aethylxylol über und oxydirte letzteres zu einer Bromxylylsäure.

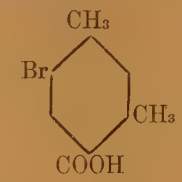
Ueberführung des Aethylxylidins in Monobromäthylxylol.

12,5 gr. Kupfervitriol, 36 gr. Bromkalium, 11 gr. Schwefelsäure und 20 gr. Kupfer wurden in einem mit Steigrohr versehenen Kolben mit 80 gr. Wasser bis zur Entfärbung gekocht. Zu der Lösung wurden 14 gr. Aethylxylidin hinzugefügt und nach mehrmaligem Aufkochen eine Lösung von 7,5 gr. Natriumnitrit hinzugetröpfelt. Das entstandene Bromxylol wurde in Aether aufgenommen, mit Natronlauge und Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Oxydation des Bromxylols.

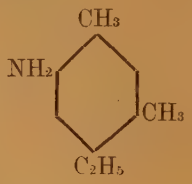
Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Bromxylol wurde mit einer Lösung von Chromsäure in Eisessig oxydirt. Die entstandene Säure wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt und schliesslich zwischen zwei Uhrgläsern sublimirt.

Sie bildet weisse, bei 172—173° schmelzende Nadeln. Ihr Schmelzpunkt stimmt mit der von Süssenguth[1]) durch Oxydation von Brompseudocumol erhaltenen Bromxylylsäure



überein.

Da das Bromäthylxylol vermittelst der Sandmeyer'schen Reaktion aus dem Aethylxylidin gewonnen war, so ergiebt sich für das Aethylxylidin folgende Strukturformel:



Oxydation des Sulfamids.

Bei der Oxydation des Aethylxylolsulfamids mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erhielt ich eine in langen Nadeln krystallisirende Sulfaminsäure, welche bei 266—267° schmolz. Das Kaliumsalz dieser Säure krystallisirte in kleinen Tafeln mit 1 Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

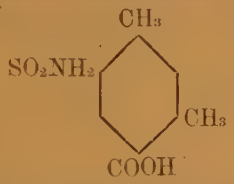
0,845 gr. lufttrockenes Salz verloren 0,0559 gr. H_2O. Für 1 Molekül berechnet: gefunden:

6,33 % 6,66 %.

Jacobsen und Meyer[2]) stellten durch Oxy-

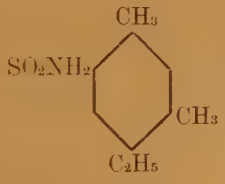
[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 215, 244.
[2]) Berichte d. d. chem. Ges. 16, 190.

dation von Pseudocumolsulfamid mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung eine Sulfaminxylylsäure



dar, die bei 268° schmilzt und deren Kaliumsalz in rhombischen Tafeln mit 1 Molekül Krystallwasser krystallisirt.

Mit dieser Säure ist die von mir durch Oxydation des Athylxylolsulfamids erhaltene Säure identisch. Es ergiebt sich also für das Sulfamid die Strukturformel:

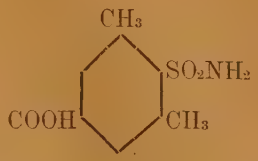


Symmetrisches Athylxylol.

Aus dem in Nadeln krystallisirenden Sulfamid wurde durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr der Kohlenwasserstoff abgesprengt. Das Aethylxylol ist eine klare Flüssigkeit, die bei 185 bis 186° siedet. Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure entstand eine bei 164—165° schmelzende Säure, die sich als Mesitylensäure charakterisirte, da ihr Kalksalz mit Aetzkalk der trockenen Destillation unterworfen, Metaxylol lieferte. Letzteres wurde durch sein bei 175° schmelzendes Trinitroprodukt identificirt.

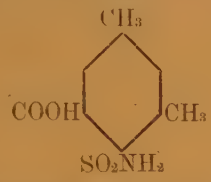
Oxydation des Sulfamids.

Das Sulfamid wurde in alkalischer Lösung mit Kaliumpermanganat oxydirt. Die entstandene Säure schmolz nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 275°. Beim Erhitzen der Sulfaminsäure mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr resultirte Mesitylensäure. Der Schmelzpunkt der Sulfaminsäure stimmt mit dem der von Jacobsen[1]) dargestellten Sulfaminmesitylensäure

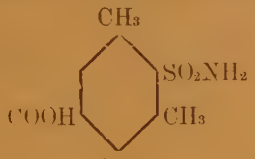


[1]) Jacobsen. Ann. d. Chem. 206, 177.

fast überein. Da es mir auch noch gelungen ist, das zweite mögliche Sulfamid



(siehe unten) darzustellen, so ist für das bei 128° schmelzende Sulfamid die Constitution



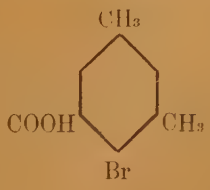
bewiesen.

Bromäthylxylol.

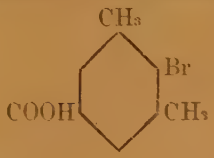
Aethylxylol wurde nach Zusatz von 5 % Jod allmählich mit der berechneten Menge Brom versetzt, das entstandene Monobromxylol durch Waschen mit Natronlauge von dem überschüssigen Brom und Jod befreit, und das Bromäthylxylol der fraktionirten Destillation unterworfen. Das Bromäthylxylol ist eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 249—250° siedet.

Oxydation.

Das Bromäthylxylol wurde in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Chromsäure schwach erwärmt. Die entstandene Säure wurde durch Sublimation gereinigt. Sie schmolz bei 210—211°. Von den beiden möglichen Brommesitylensäuren schmilzt die Säure

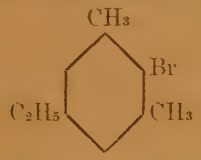


bei 146—147°, während der Schmelzpunkt der Säure

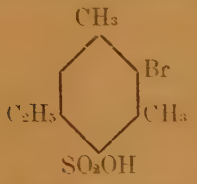


bei 214—215° liegt.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die von mir dargestellte Säure mit der letzteren identisch ist. Demgemäss hat das Bromäthylxylol die Constitution



Bromäthylxylolsulfonsäure.



Das Bromäthylxylol versetzte ich mit der berechneten Menge Schwefelsäurechlorhydrin und liess das Reaktionsprodukt mehrere Tage lang an der Luft stehen. Aus der entstandenen halbflüssigen Masse zog ich die Sulfonsäure mit Wasser aus. Den in Wasser unlöslichen Theil digerirte ich mit alkoholischer Natronlauge und erhielt auf diese Weise das bromäthylxylolsulfonsaure Natrium.

Bromäthylxylolsulfonsaures Barium.

Die wässrige Lösung der Bromäthylxylolsulfonsäure wurde mit Bariumcarbonat gesättigt und das entstandene Bariumsalz durch Umkrystallisiren gereinigt. Es krystallisirt in weissen Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,340 gr. lufttrockenes Bariumsalz verloren 0,031 H_2O.

Für 4 Mol. H_2O

berechnet:	gefunden:
9,07 %	9,11 %.

Brombestimmung.

0,432 gr. wasserfreies Salz gaben 0,229 gr. AgBr, entsprechend 0,097 Br

berechnet:	gefunden:
22,19 %	22,46.

Das bromäthylxylolsulfonsaure Cadmium

wurde durch Zersetzen des Bariumsalzes vermittelst schwefelsauren Cadmiums gewonnen. Es krystallisirt in kleinen Blättchen, die schwer in Wasser löslich sind.

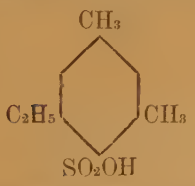
Krystallwasserbestimmung.

0,326 gr. lufttrockenes Cadmiumsalz verloren 0,023 gr. H_2O.

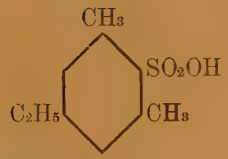
Für 3 Mol.

berechnet:	gefunden:
7,2 %	7,05 %.

Aethylxylolsulfonsäure.



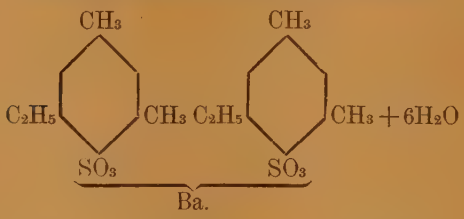
Bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf symmetrisches Aethylxylol entsteht, wie ich oben bewiesen habe, die Säure



Um zu Derivaten der isomeren Sulfonsäure zu gelangen, entbromte ich das bromäthylxylolsulfonsaure Natrium, welches ich durch Digeriren von Bromäthylxylolsulfochlorid mit alkoholischer Natronlauge gewonnen hatte.

20 gr. bromäthylxylolsulfonsaures Natrium verrieb ich mit Zinkstaub und starkem Ammoniak und liess das Gemenge 3 Tage unter öfterem Umschütteln stehen. Das Reaktionsprodukt wurde zur Trockne gebracht und das entstandene äthylxylolsulfonsaure Natrium durch Ausziehen mit Wasser vom Zinkoxyd und Zink getrennt.

Aethylxylolsulfonsaures Barium.



Die Lösung des sulfonsauren Natrium, die noch Bromammonium enthielt, versetzte ich mit Bariumacetatlösung und krystallisirte das ausgeschiedene äthylxylolsulfonsaure Barium aus Wasser um. Das äthylxylolsulfonsaure Barium krystallisirt in Nadeln mit 6 Molekülen Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung.

0,505 gr. lufttrockenes Bariumsalz verloren 0,08 gr. H_2O.

Für 6 Mol.

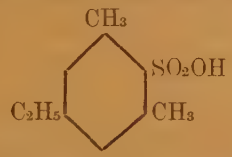
berechnet:	gefunden:
16,09 %,	15,84 %

Bariumbestimmung.

0,544 gr. wasserfreies Salz gaben 0,228 gr. $BaSO_4$, entsprechend 0,134 gr. Ba.

berechnet:	gefunden:
24,33 %,	24,63 % Ba.

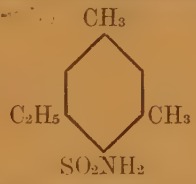
Das Bariumsalz der isomeren Sulfonsäure



krystallisirt nach Stahl[1]) in wasserfreien Blättchen.

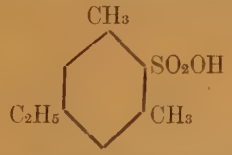
Aus dem Bariumsalz stellte ich das Natriumsalz dar und aus diesem gewann ich in bekannter Weise das

Sulfamid der Aethylxylolsulfonsäure.



Es krystallisirt in kleinen Blättchen, die bei 116—117° schmelzen.

Einwirkung von Brom auf die Aethylxylolsulfonsäure.

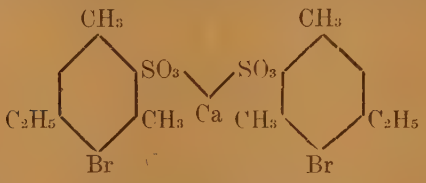


30 gr. Aethylxylolsulfonsäure löste ich in Wasser auf und setzte eine Lösung der berechneten Menge

[1]) Dissertation. Rostock. 1889.

Brom in Salzsäure hinzu. Beim Vermischen beider Flüssigkeiten trat sofort Trübung ein; nach einiger Zeit entstand ein dicker, öliger Niederschlag, der von der sauren Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere wurde mit kohlensaurem Kalk gesättigt und eingedampft.

Das Bromäthylxylolsulfonsaure Calcium



krystallisirt in glänzenden Blättern, die sehr schwer in kaltem Wasser löslich sind.

Krystallwasserbestimmung.

0,479 gr. des lufttrocknen Salzes verloren 0,068 gr. H_2O.

Für 6 Mol.

berechnet:	gefunden:
14,75 %	14,19 %

Brombestimmung.

0,342 gr. wasserfreies Salz gaben 0,202 gr. AgBr, entsprechend 0,086 Br.

Berechnet:	gefunden:
25,64 %	25,14 %

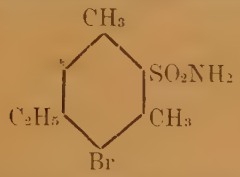
Calciumbestimmung.

0,421 wasserfreies Salz gaben 0,0915 gr. $CaSO_4$, entsprechend 0,027 gr. Ca.,

Berechnet:	gefunden:
6,410 % Ca	6,413 %

Aus dem Kalksalz stellte ich das Natronsalz, und aus diesem gewann ich durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak das Sulfamid.

Das Bromäthylxylolsulfamid



krystallisirt in gelblich weissen Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Der beim Vermischen von verdünnter Aethylxylolsulfonsäure mit Bromlösung sich abscheidende Niederschlag ist jedenfalls ein Gemenge von Mono- und Dibromäthylxylol. Eine Trennung beider gelang mir bei der geringen Menge, die mir zur Verfügung stand, nicht.

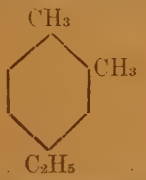
Das bei der fraktionirten Krystallisation der Sulfamide in der Mutterlauge zurückbleibende, nicht krystallirbare Sulfamid, hat Stahl in seiner Arbeit nicht erwähnt.

Da nun die Möglichkeit vorlag, dass bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Xylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid noch ein drittesAethylxylol gebildet war, oder, dass beim Behandeln von Aethylxylol mit Schwefelsäure 2 Sulfonsäuren entstanden waren, so hielt ich eine Untersuchung des nicht krystallisirten Sulfamids für angebracht.

Ich sprengte von dem Sulfamid durch Erhitzen mit Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr den Kohlenwasserstoff ab; dieser siedete bei 183 -185°. Bei der Oxydation des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure entstand eine bei 162° schmelzende

Säure. Das Kalksalz dieser Säure gab mit Aetzkalk erhitzt einen Kohlenwasserstoff, der sich als Orthoxylol charakterisirte, da beim Behandeln mit Salpeter-Schwefelsäure ein flüssiger Trinitrokörper entstand.

Die durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs dargestellte Säure war also die Paraxylylsäure. Für den aus dem Sulfamid abgesprengten Kohlenwasserstoff ergiebt sich die Constitution:



Forscht man nach der Entstehung dieses Kohlenwasserstoffes, so kann man 2 Möglichkeiten annehmen. Entweder haben beim Kochen von Metaxylol mit Aethylbromid und Aluminiumchlorid Umlagerungen stattgefunden, oder das verarbeitete Metaxylol war mit Orthoxylol verunreinigt.

Diäthylxylol.

Wie ich oben schon erwähnte, habe ich aus dem auf dem Wege der Friedel & Crafts'schen Reaktion gewonnenen Kohlenwasserstoffgemenge ausser dem Monoäthylxylol noch einen bei 220—224° siedenden Kohlenwasserstoff isolirt. Stahl hat diesen Kohlenwasserstoff auch gewonnen und hält ihn für ein einheitliches Diäthylxylol.

Diäthylxylole sind bis jetzt nur von Löwenstein dargestellt worden. Aus dem Einwirkungsprodukt von Aethylchlorid auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid isolirte Löwenstein ausser dem bei 180—185° siedenden Monoäthylxylol einen bei 190—200° siedenden Kohlenwasserstoff, den er als Diäthylxylol bezeichnet. Den bei 180—190° (190—200°?) siedenden Kohlenwasserstoff führte Löwenstein[1]) in die Sulsonsäure über und stellte aus dieser das Bariumsalz und das Sulfamid dar. Aus letzterem sprengte er das Diäthylxylol ab, welches bei 195° siedete. Das Diäthylxylol beschreibt Löwenstein als einheitlichen Körper, wenngleich er den Schmelzpunkt des Sulfamids nicht anzugeben vermag, da das Sulfamid grosse Neigung zeigte, sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol tropfenförmig abzuscheiden, und da wahrscheinlich den scheinbar

[1]) Dissert. Rostock 1882, pag. 17.

reinsten Krystallen noch solche Tröpfchen anhafteten, welche ein gleichmässiges Schmelzen verhinderten. Diese Eigenschaften des Sulfamids beweisen nach meinem Dafürhalten vollkommen, dass das Sulfamid ein Gemenge von mehreren Körpern gewesen ist.

Da ich bei der Einwirkung von Aethylbromid auf Metaxylol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ausser dem bei 182—186° siedenden Kohlenwasserstoff, der aus symmetrischem und unsymmetrischem Aethylmetaxylol bestand, keinen andern bei 180—190° (resp. 190—200°) siedenden Kohlenwasserstoff beobachtete, so kann ich den von Löwenstein als Diäthylxylol beschriebenen Kohlenwasserstoff nur für ein Gemenge von symmetrischem und unsymmetrischem Aethylxylol, das vielleicht mit Spuren von Diäthylxylol vermischt war, halten. Vergleicht man die Siedepunkte des Monoäthylxylols und des Löwenstein'schen Diäthylxylols, so ist die Differenz eine auffallend kleine, da alle analogen Fälle zeigen, dass eine in einen Kohlenwasserstoff eintretende Aethylgruppe den Siedepunkt des Kohlenwasserstoffs um mindestens 40° erhöht.

Diäthylxylol.

Der bei 220—224° siedende Kohlenwasserstoff ist eine aromatische Flüssigkeit, die in Kältemischung nicht erstarrt.

Analyse.

0,124 gr. Kohlenwasserstoff gaben bei der Verbrennung: 0,1224 gr. H_2O, entsprechend 0,0136 gr H; 0,403 gr. CO_2, entsprechend 0,11 gr. C.

Für $C_{12}H_{18}$

berechnet:	gefunden:
11,11 % H	10,96 % H
88,88 % C	88,78 % C

Um zu constatiren, ob der Kohlenwasserstoff ein einheitlicher Körper war, führte ich ihn in die Sulfonsäure über und stellte aus dieser das Sulfamid dar. 15 gr. Kohlenwasserstoff versetzte ich mit der berechneten Menge Schwefelsäurechlorhydrin und stellte das Reaktionsprodukt an die feuchte Luft. Nachdem das Gemenge ganz zerflossen war, wurde die entstandene Sulfonsäure mit Wasser ausgezogen und in das Bariumsalz übergeführt. Der Rückstand wurde zur Ueberführung des Sulfonchlorids in sulfonsaures Natrium mit alkoholischer Natronlauge digerirt. Beim Bariumsalz zeigten sich deutlich 2 Krystallformen, grosse weisse Blätter und kleine Nadeln. Beide Salze sind sehr schwer in Wasser löslich, und gelang mir die Trennung daher nicht.

Diäthylxylolsulfamid.

Das Natriumsalz wurde mit Phosphorpentachlorid verrieben, und das entstandene Sulfochlorid durch Eintragen in Ammoniak in das Sulfamid übergeführt. Es wurde auf Thonplatten gestrichen, und der feste Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Das Sulfamid krystallisirte in langen, seideglänzenden Nadeln, die aber trotz wiederholten Umkrystallirens keinen constanten Schmelzpunkt zeigten. Es unterliegt also keinem Zweifel, dass das Sulfamid ein Gemenge von mindestens 2 Körpern ist.

Wenn Stahl bei der Untersuchung des bei 220—221° siedenden Kohlenwasserstoffs zu einem einheitlichen Bariumsalz und einem constant schmelzenden Sulfamid gelangte, so kann ich mir den Unterschied mit meiner Untersuchung nur damit erklären, dass Stahl bei der Darstellung der Sulfonsäure durch Erwärmen des Kohlenwasserstoffs mit Schwefelsäure Umlagerungen hervorgerufen hat.

Bei der geringen Menge des mir zur Verfügung stehenden Diäthylxylols war mir eine Trennung der Kohlenwasserstoffe nicht möglich.

Vorstehende Arbeit ist auf Veranlassung von Herrn Privatdocent Dr. Töhl im chemischen Laboratorium der Universität Rostock ausgeführt worden.

Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. Töhl, für das mir stets bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.